

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-335087

(43)Date of publication of application : 24.11.1992

(51)Int.Cl.

C09K 11/00
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 03-107540

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 13.05.1991

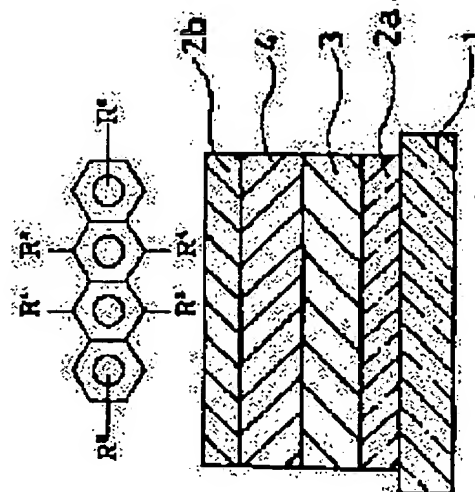
(72)Inventor : SATO YOSHIHARU
KANAI HIROYUKI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve luminescence performance and efficiency by laminating an anode, a hole injecting and transporting organic layer and an electron injecting and transporting org. layer on a base sheet.

CONSTITUTION: An anode 2a with a visible light transmittance of 60% or more and a thickness of 50-10,000 μm ; a hole injecting and transporting org. layer 3 consisting of a naphthacene deriv. of formula [wherein R1 to R4 are each H, an alkyl, an aralkyl, an alkenyl, an allyl, an arom. hydrocarbon cyclic group which may have a substd. group, an arom. heterocyclic group, a halogen, an amide, an alkoxy(carbonyl), a nitro or an amino which may have a substd. group; R5 and R6 are each H, a halogen, an alkoxy(carbonyl) or an alkyl] and with a thickness of 100-3,000 μm ; an electron injecting and transporting org. layer 4 consisting of the naphthacene deriv. and with a thickness of 100-2,000 μm ; and a cathode 2b with a visible light transmittance of 60% or higher and a thickness of 50-10,000 μm ; are laminated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-335087

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/00	F	6917-4H		
11/06	Z	6917-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-107540

(22) 出願日 平成3年(1991)5月13日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

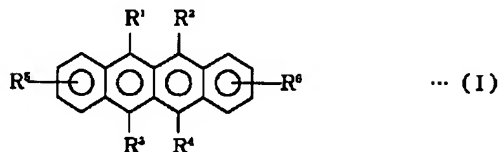
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

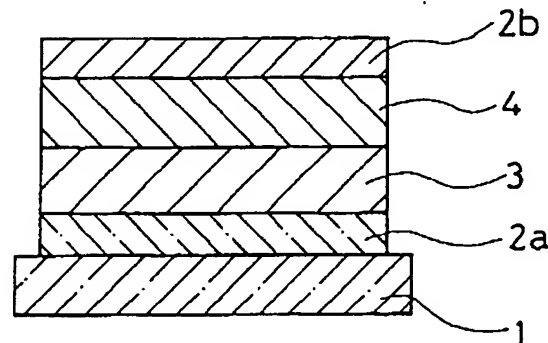
【目的】 高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供する。

【構成】 陽極 2 a、有機正孔注入輸送層 3、有機電子注入輸送層 4 及び陰極 2 b が基板 1 上に積層され、有機正孔注入輸送層 3 及び/又は有機電子注入輸送層 4 が、下記一般式 (I) で表わされるナフタセン誘導体含有する。(式中、R¹、R²、R³、R⁴ はフェニル基等、R⁵、R⁶ は水素等)

【化 1 2】



第 1 図



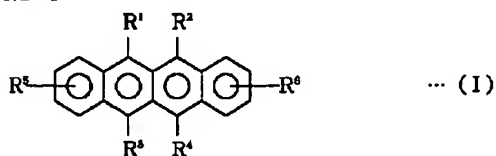
【効果】 両極に電圧を印加した場合、低い駆動電圧で実用上十分な輝度の発光を得ることができ、長期間の保存後も初期の発光特性を維持できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 順次に、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層及び陰極が積層されて成る有機電界発光素子において、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層が、下記一般式（I）で表わされるナフタセン誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



（式中、R¹、R²、R³及びR⁴は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、置換基を有していても良いアミノ基、R⁵及びR⁶は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基を示す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る正孔注入輸送層と電子注入輸送層との組合せにより、電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した電界発光素子は、① 交流駆動が必要（50～1000Hz）、② 駆動電圧が高い（～200V）、③ フルカラー化が困難（特に青色が問題）、④ 周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0003】 これに対して、近年、上記問題点の改良のため、有機材料を用いた電界発光素子の開発が行われるようになった。有機発光層材料としては以前から知られていたアントラセンやピレン等の他に、シアニン色素（J. Chem. Soc., Chem. Commun., 557頁、1985年）、ピラゾリン（Mol. Cryst. Liq. Cryst., 135巻、355頁、1986年）、ベリレン（Jpn. J. Appl. Phys., 25巻、L773頁、1986年）、或いは、クマリン系化合物やテトラフェニルブタジエン（特開昭57-51781号公報）などが報告されており、更に、発光効率を高めるために電極からのキャリアの

2

注入効率の向上を目的として、電極種類の最適化や、正孔注入輸送層と有機蛍光体からなる発光層を設ける工夫（特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報、Appl. Phys. Lett., 51巻、913頁、1987年）等が行われている。

【0004】 また、素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること（J. Appl. Phys., 65巻、3610頁、1989年）も行われているが、ドーブ量により発光波長が変わるので、ドーブ量の厳密な制御が必要とされるという不具合がある。

【0005】 また、アントラセンをホスト材料として、縮合多環芳香族化合物である下記構造式のベリレン（N1）やナフタセン（N2）をドーブして発光させることも検討されてきているが（Jpn. J. Appl. Phys., 10巻、527頁、1971年；Mol. Cryst. Liq. Cryst., 72巻、113頁、1981年；電子通信学会技術研究報告、OME89-48、1989年）、駆動電圧が高く、発光輝度としては低い値しか得られていない。

【0006】

【化2】



【0007】

【化3】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、これまでに開示されている有機電界発光素子では、発光性能、特に発光効率が未だ不十分であり、更なる改良検討が望まれていた。

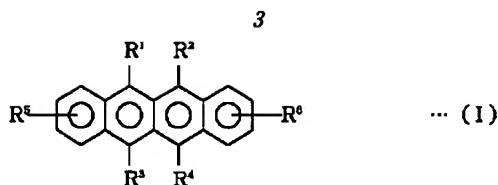
【0009】 本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであり、高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の有機電界発光素子は、順次に、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層及び陰極が積層されて成る有機電界発光素子において、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層が、下記一般式（I）で表わされるナフタセン誘導体を含有することを特徴とする。

【0011】

【化4】



【0012】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、置換基を有していても良いアミノ基、 R^5 及び R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基を示す。)即ち、本発明者らは、高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子について、鋭意検討した結果、有機正孔注入輸送層及び/又は有機電子注入輸送層が特定の化合物を含有することが好適であることを見出し、本発明を完成した。以下に、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照して詳細に説明する。第1図は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は有機正孔注入輸送層、4は有機電子注入輸送層を各々表す。

【0013】基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、これらのうち、ガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0014】基板1上には導電層2aが設けられる。この導電層2aは、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性樹脂などにより構成される。

【0015】第1図の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは陰極(カソード)として有機電子注入輸送層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bの構成材料としては、前記導電層2aの構成材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行うには、仕事関数の低い値をもつ金属が好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が好適である。

【0016】導電層2a、2bの形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性樹脂微粉末などの場合には、これらの粉末を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成すること

4

もできる。更に、導電性樹脂の場合は電界重合により直接基板上に薄膜を形成することもできる。なお、導電層2a、2bは2以上の物質を積層してなる複合層であっても良い。

【0017】導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、50~100、000Å、好ましくは100~500、000Å程度である。なお、導電層2aが不透明で良い場合は、導電層2aの材質は基板1と同一でも良く、また、更には導電層を前記導電層構成材料と異なる他の物質で積層することも可能である。一方、導電層2bの膜厚は、通常の場合、導電層2aの膜厚と同程度とされる。

【0018】第1図には示していないが、この導電層2bの上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと2bの少なくとも一方は透明性の良いことが電界発光素子としては必要である。このことから、導電層2aと2bの少なくとも一方は、100~500、000Åの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0019】導電層2aの上に設けられる有機正孔注入輸送層3は、電界を与えられた電極間において、陽極からの正孔を効率良く有機電子注入輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成されることが必要とされる。従って、有機正孔注入輸送化合物としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率良く輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生し難い化合物であることが要求される。

【0020】このような正孔注入輸送化合物は、例えば、特開昭59-194393号公報の第5~6頁及び米国特許第4175960号の第13~14欄に解説されるものなどが挙げられる。これら化合物の好ましい具体例としては、N、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン; 1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドロフェニルなどの芳香族アミン系化合物が挙げられる。芳香族アミン系化合物以外では、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物が挙げられる。これらの芳香族アミン化合物又はヒドラゾン化合物は、単独で用いられるか、必要に応じて、各々、混合物として用いても良い。

【0021】有機正孔注入輸送層3の上に設けられる有機電子注入輸送層4は、電界を与えられた電極間において、陰極からの電子を効率良く有機正孔注入輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成されることが

必要とされる。従って、有機電子注入輸送化合物としては、導電層2bからの電子注入効率がよく、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生し難い化合物であることが要求される。

【0022】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）などが挙げられる。これらの化合物を用いた場合は、有機電子注入輸送層は電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果たす。

【0023】本発明の有機電界発光素子においては、このような材料よりなる有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層に前記一般式（I）で表されるナフタセン誘導体を含有させるが、通常の場合、前記一般式（I）で表されるナフタセン誘導体は、有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4の界面近傍の領域にドーブされる。ドーブされる層としては、有機正孔注入輸送層3及び有機電子注入輸送層4のどちらか一方でも両方であっても良く、更には各層の一部分の領域であっても良い。例えば、第2図に示す如く、有機電子注入輸送層4の有機正孔注入輸送層3側の界面近傍の層4aであっても良い。更に、第3図に示す如く、有機正孔注入輸送層3の有機電子注入輸送層4側の界面近傍の層3aであっても良く、第4図に示す如く、有機電子注入輸送層4（4a）と有機正孔注入輸送層3の有機電子注入輸送層4側の界面近傍の層3aの両方であっても良い（第2図、第3図、第4図において、3a、4aはドーブされた領域、3b、4bはドーブされていない領域であり、符号1、2a、2b、3、4は第1図における同じものをさす。）。上記ナフタセン誘導体がホスト材料に対してドーブされる量は 10^{-3} ～10モル%が好ましい。なお、ホスト材料とは、例えば、有機電子注入輸送層4がその役割を果たす場合、前述の有機電子注入輸送化合物が挙げられ、有機正孔注入輸送層3がホスト材料としての役割を果たす場合、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物が挙げられる。

【0024】前記一般式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；メトキシエトキシエチル基、n-ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルキル基；フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシエチル基、p-クロロフェニルオキシエチル基等のアリールオキシアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等のアリールアルキル基；シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルエチル基等のシクロアルキルアルキル基；アリルオキシエチル基、3-プロモアリルオキシエチル基等のアルケニルオキシアルキル基；シアノエチル基、シアノメチル基等のシアノアルキル基；ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基等のヒドロキシアルキル基；テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフリルエチル基等のテトラヒドロフリルアルキル基等の置換又は非置換のアルキル基、アリル基；2-クロロアリル基等の置換又は非置換アルケニル基；フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、m-メトキシフェニル基等の置換又は非置換のアリール基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；アミド基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；ニトロ基；置換基を有していても良いアミノ基が挙げられるが、好ましくは、置換又は非置換のアリール基、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。

【0025】 R^5 及び R^6 としては水素原子；塩素原子、ハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等のアリールアルキル基；シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルエチル基等のシクロアルキルアルキル基；アリルオキシエチル基、3-プロモアリルオキシエチル基等のアルケニルオキシアルキル基；シクロペンチル基等のシクロアルキル基が挙げられるが、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基から選ばれる。

【0026】本発明に係るナフタセン誘導体の合成法は、例えば、Compt. Rend., 207巻、585頁（1938年）；同240巻、1113頁（1955年）；同239巻、1101頁（1954年）；Bull. Soc. Chim. France, 418頁（1948年）；同155頁（1952年）；Compt. Rend., 231巻、5頁（1950年）；同246

7

8

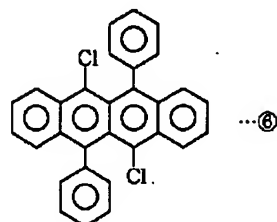
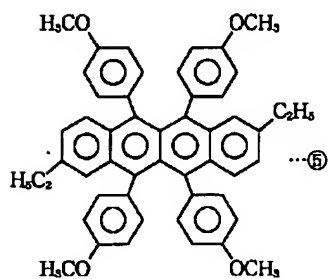
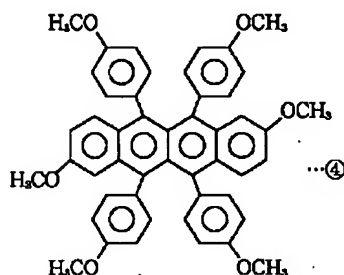
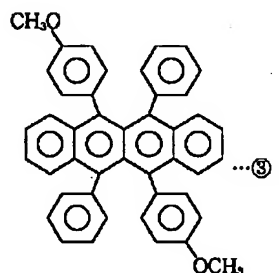
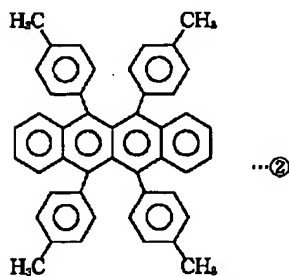
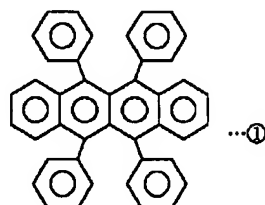
卷、661頁(1958年)；同237巻、621頁、
(1953年)；同232巻、2233頁(1951
年)；J. Chem. Soc., 3151頁(1954
年)；Ann. Chim., 4巻、365頁(1959
年)；Tetrahedron Lett., 29巻、
1359頁(1988年)等に示されている。

*

*【0027】前記一般式(1)で表されるナフタセン誘
導体の具体例を、以下の構造式(1)～(14)に示す
が、これらに限定するものではない。

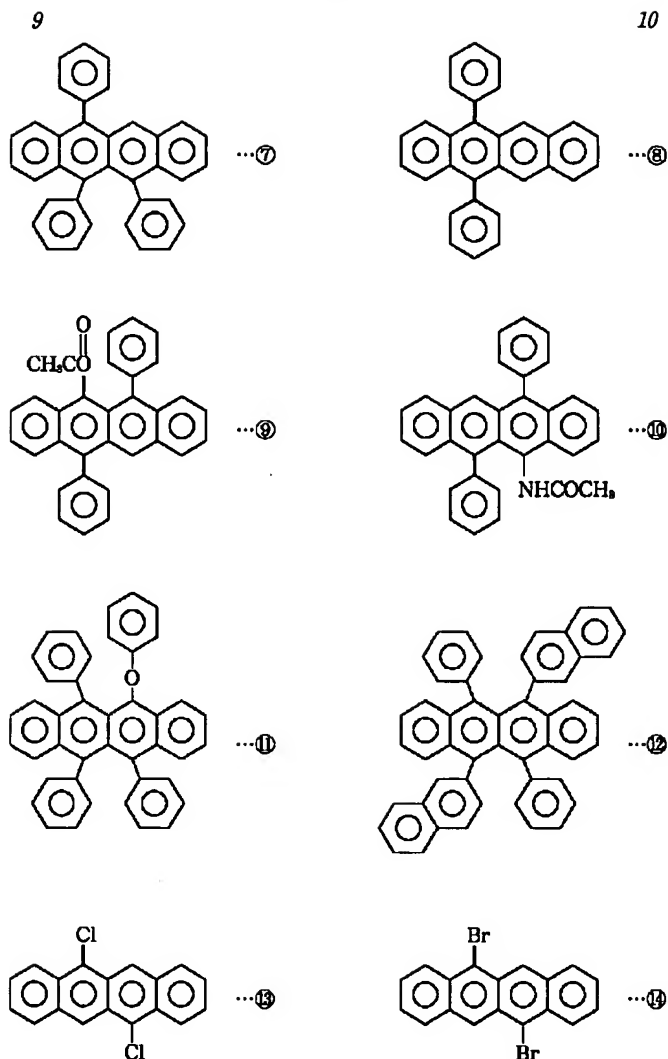
【0028】

【化5】



【0029】

【化6】



【0030】本発明において、有機正孔注入輸送層3及び有機電子注入輸送層4は、例えば、塗布法或いは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより形成される。塗布の場合は、有機正孔注入輸送化合物又は有機電子注入輸送化合物と、前記一般式(I)で表されるナフタセン誘導体、更に必要により、電子や正孔のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加、溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により有機正孔注入輸送層3上に塗布し、乾燥して有機正孔注入輸送層3又は有機電子注入輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗布溶液に対して50重量%以下が好ましい。

【0031】真空蒸着法の場合には、有機正孔注入輸送材料又は有機電子注入輸送材料を真空容器内に設置されたるつばに入れ、前記一般式(I)で表されるナフタセ

ン誘導体を別のるつばに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torr程度にまで排気した後、各々のるつばを同時に加熱して内容物を蒸発させ、るつばと向き合って置かれた基板1に有機正孔注入輸送層3又は更にその上に有機電子注入輸送層4上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のるつばを用いて蒸発させても良い。

【0032】このようにして形成される有機正孔注入輸送層3の膜厚は、通常、100~3000Å、好ましくは300~1000Åであり、また、有機電子注入輸送層4の膜厚は、通常、100~2000Å、好ましくは300~1000Åである。このような薄い膜を一様に形成するためには、通常の場合、真空蒸着法が好適に用いられる。

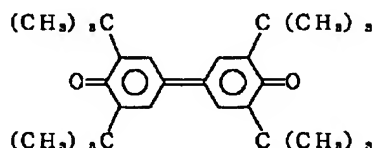
【0033】上記は、前記一般式(I)で表されるナフタセン誘導体をドーブする場合の方法であるが、ドーブを行なわない場合には、ナフタセン誘導体を用いず、同様に形成することができる。

【0034】また、有機電界発光素子の発光効率を更に

向上させるために、上述のようにしてドーブされた有機電子注入輸送層4の上に、第5図に示す如く、更に他の有機電子注入輸送層5を積層することが考えられる。この有機電子注入輸送層5に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な有機電子注入輸送材料としては、化7に示す化合物などのジフェニルキノン誘導体、化8に示す化合物などのペリレンテトラカルボン酸誘導体 (Jpn. J. Appl. Phys. 27巻、L 269頁、1988年)、化9に示す化合物などのオキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett. 55巻、1489頁、1989年) などが挙げられる。

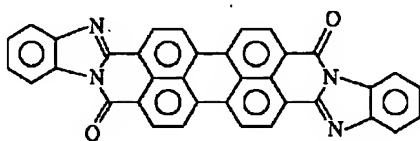
【0035】

【化7】



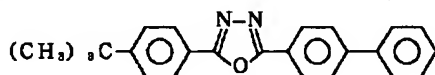
【0036】

【化8】



【0037】

【化9】



【0038】このような有機電子注入輸送層5の膜厚は、通常、100～2000Å、好ましくは300～1000Åである。

【0039】なお、本発明においては第1図とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機電子注入輸送層4、有機正孔注入輸送層3、導電層2aの順に積層する構成を採用することも可能であり、既述した様に少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子設けることも可能である。また、同様

【0040】

【作用】有機電界発光素子の前述の有機正孔注入輸送層

及び/又は有機電子注入輸送層のドーブ材料として、前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体を用いることにより、優れた発光特性をもたらすことが可能とされる。

【0041】ところで、有機電界発光素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変化させる目的で、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、各種の蛍光色素をドーブすることが行われている(米国特許4,769,292号)。この方法の利点としては、① 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、② 蛍光色素の選択により発光波長が可変、③ 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、④ 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、等が挙げられる。

【0042】本発明の有機電界発光素子においては、陽極と陰極から注入された正孔と電子が再結合してエキシトンが生成され、このエキシトンが拡散する領域に存在する蛍光色素がエキシトンと衝突して励起されることにより発光が起きると考えられる。正孔と電子が再結合する領域は、前記有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4の界面近傍と考えられる。従って、前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体は、有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4との界面近傍の領域とするのが好ましい。

【0043】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1～3

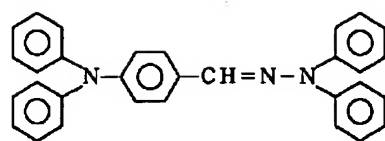
第1図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を1200Å厚さに堆積したものを水洗し、更にイソプロピルアルコールで超音波洗浄した後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。有機正孔注入輸送層材料として、以下のヒドラゾン化合物(H1)及び(H2)を、モル比で(H1) : (H2) = 1 : 0.3で混合したものを、セラミックるつぽに入れ、るつぽの周囲のタングステンヒーターで加熱して真空容器中で蒸発させた。るつぽの温度は150～170℃の範囲で、蒸着時の真空度は 7×10^{-7} Torrであった。有機正孔注入輸送層をこのようにして530Åの膜厚で蒸着した。蒸着時間は8分であった。

【0044】

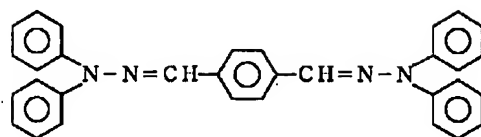
【化10】

13

14



... (H1)

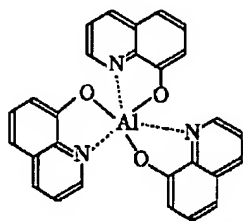


... (H2)

【0045】次に、有機電子注入輸送層の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体A1 ($C_{16}H_8NO$)とドープする蛍光色素として前記化5で示されるナフタセン誘導体① (ルブレン)を、各々、別々のるつぽを用いて、同時に加熱して蒸着を行った。

【0046】

【化11】



【0047】この時の各々のるつぽの温度は、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に対して240~280℃、ナフタセン誘導体①に対しては165~175℃で制御した。蒸着時の真空度は 9×10^{-7} Torrで、蒸着時間は2分であった。結果として、膜厚770 Åでナフタセン誘導体①が上記錯体に対して3.7モル%

【0048】最後にカソードとして、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚1500 Åに*

*蒸着形成した。蒸着はモリブデンボートを用い、真空度は 8×10^{-6} Torrで、蒸着時間は8分とし、その結果、光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1~2の範囲であった。このようにして有機電界発光素子A (実施例1)を作製した。

【0049】同様にして、ナフタセン誘導体①が有機電子注入輸送層に2.2モル%又は7.5モル%ドープされた有機電界発光素子B、C (実施例2、3)を作製した。この有機電界発光素子A~CのITO電極 (アノード) にプラス、マグネシウム・銀電極 (カソード) にマイナスの直流電圧を印加して各々測定した発光特性の結果を表1に示す。なお、これらの素子A~Cの発光スペクトルのピーク波長はすべて570 nmで、黄色の様な発光を示した。なお、表1において、 V_{th} は輝度が1 cd/m²となる電圧、発光効率は V_{100} での効率である。

【0050】比較例1

有機電子注入輸送層にナフタセン誘導体①のドープを行わない他は実施例1と同様にして有機電界発光素子Dを作製した。この素子の発光特性の測定結果を表1に示す。この素子Dの発光スペクトルのピーク波長は530 nmで、緑色の様な発光を示した。

【0051】

【表1】

例		素子	ドーピング量 [モル%]	Vth [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
実施例	1	A	2.2	6	9118	0.838
	2	B	3.7	8	6537	0.702
	3	C	7.5	8	3050	0.314
比較例 1		D	0	9	2996	0.291

【0052】比較例2、3

有機電子注入輸送層のドープ色素として、表2に示す化合物を0.9モル%及び3.9モル%ドープした以外は実施例1と同様にして素子E、Fを作製した。この素子

E、Fの発光波長の測定結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

15

16

比較例	素子	ドーピング色素	ドーピング量 [モル%]	発光波長 [nm]
2	E		0.9	575
3	F		3.9	600

【0054】実施例4

第2図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を610Åの膜厚で蒸着した。次に、実施例1と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を4.5モル%含有するアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からなる有機電子注入輸送層を410Åの膜厚で蒸着した。更に、上記誘導体を含まないアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のみからなる有機電子注入輸送層を同様に420Å蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Gを得た。

【0055】この素子Gの発光特性を表3に示す。この素子Gの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0056】実施例5

第4図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に、前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を300Åの膜厚で蒸着した。次に、前記のナフタセン誘導体①を、ヒドラゾン混合物とは異なるつばを用いて、ヒドラゾン混合物と同時に加熱して蒸着を行った。この様にして前記ナフタセン誘導体①を8.0モル%含有する有機正孔注入輸送層を200Åの膜厚で蒸

*着した。更に、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のみからなる有機電子注入輸送層を720Åの膜厚で蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Hを得た。

【0057】この素子Hの発光特性を表3に示す。この素子Hの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0058】実施例6

第4図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に、前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を300Åの膜厚で蒸着した。次に、実施例3と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を8.0モル%含有する有機正孔注入輸送層を200Åの膜厚で蒸着した。さらに、実施例1と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を3.9モル%含有するアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からなる有機電子注入輸送層を840Åの膜厚で蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Iを得た。

【0059】この素子Iの発光特性を表3に示す。この素子Iの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0060】

【表3】

実施例	素子	Vth [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
4	G	9	6663	0.408
5	H	7	3261	0.513
6	I	8	12700	1.037

【0061】実施例7

実施例3で作製したナフタセン誘導体①が有機電子注入輸送層に7.5モル%含有される素子Cを、真空中で118日間保存した後、発光特性を測定した結果を表4に示す。表4より明らかなように、発光輝度、発光効率の※

※低下は実用上問題とならず、長期にわたる安定性を示した。

【0062】

【表4】

測定時期	Vth [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
作製後 (実施例3)	8	3050	0.316
118日後 (実施例7)	9	4033	0.755

【0063】比較例3

比較例1で作製した素子Dを実施例7と同様にして、真空中で保存したところ、14日後に最大発光輝度が10

0 [cd/m²] 以下に低下した。

【0064】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発

光素子によれば、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層、陰極が基板上に順次設けられ、しかも、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層、もしくはその一部分に特定のナフタセン誘導体をドーピングしているため、両極に電圧を印加した場合、低い駆動電圧で実用上十分な輝度の発光を得ることができ、しかも、長期間の保存後も初期の発光特性を維持できる。本発明の電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その工業的有用性は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は本発明の有機電界発光素子の一実施例

を示す断面図である。

【図2】第2図は本発明の有機電界発光素子の他の実施例を示す断面図である。

【図3】第3図は本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す断面図である。

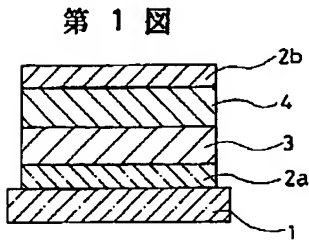
【図4】第4図は本発明の有機電界発光素子の更に別の実施例を示す断面図である。

【図5】第5図は本発明の有機電界発光素子の異なる実施例を示す断面図である。

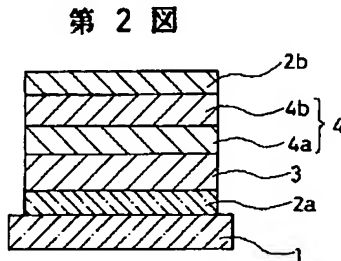
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 a, 2 b 導電層
- 3 有機正孔注入輸送層
- 4 有機電子注入輸送層

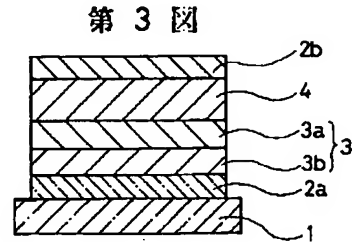
【図1】



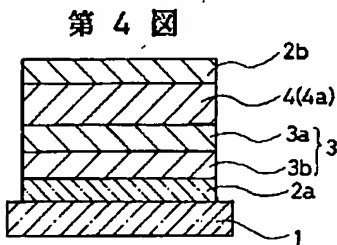
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

